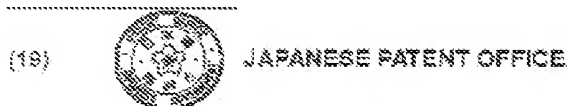




1 / 1 OrderPatent



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001220196 A  
 (43) Date of publication of application: 14.02.2001

(51) Int. Cl. C04B 24/26  
 B01F 17/42, B01F 17/52, C08G 65/04, C08L 71/02  
 //C04B103.40

(21) Application number: 2000031864  
 (22) Date of filing: 09.02.2000

(71) Applicant: NIPPON NSC LTD  
 (72) Inventor: CHIKUGI TOSHITAKA  
 MIYATA MASATAKA

## (54) DISPERSANT COMPOSITION

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dispersant composition for inorganic substances, by which at least one of the dispersibility of the inorganic substance to water and the dispersion stability can be enhanced.

SOLUTION: This dispersant composition for inorganic substances contains a macromolecule containing the polyalkylene oxide group shown by formula I:  $-(R1-$

$O)n-R2$  (wherein R1 is an ethylene or propylene group; R2 is a hydrogen atom or an optionally substituted 1-20C alkyl group; n is an integer of 1-300), an anion radical and a cation radical and is used in the presence of a water-soluble solvent. The anion radical is preferably at least one of a carboxyl group, a sulfonic acid group, a phosphoric acid group, a carboxylate group, a sulfonate group and a phosphate group. The cation radical is preferably at least one of an amino group and an ammonium salt group.

COPYRIGHT: (C)2001 JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-220196

(P2001-220196A)

(33) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード(参考)
C 0 4 B 24/28		C 0 4 B 24/28	F 4 D 0 7 7 A 4 J 0 0 2 E 4 J 0 0 5 Z
B 0 1 F 17/42		B 0 1 F 17/42	
審査請求 有 請求項の数10 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2000-31864 (P2000-31864)	(71) 出願人	367020537 日本エスエスシー株式会社 東京都中央区銀座6丁目13番16号
(22) 出願日	平成12年2月9日 (2000.2.9)	(72) 発明者	筑本 敏隆 大阪府箕面市船場西3-7-46
		(72) 発明者	宮田 品賢 大阪府箕面市船場西3-7-46
		(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稔 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 分散剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 無機物の水への分散性及び分散安定性の少なくとも1つが向上する、無機物用の分散剤組成物を提供する。

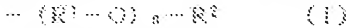
【解決手段】 式(1) :  $-(R^1-O)_n-R^2$

(1) 【但し式(1)において、 $R^1$ は、エチレン基又はプロピレン基、 $R^2$ は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1~20のアルキル基、 $n$ は、1~300の整数。】で示されるポリアルキレンオキサイド基、アニオン基及びカチオン基を含有する高分子を含んで成ることを特徴とする、水性溶液の存在下にて使用する、無機物用の分散剤組成物である。アニオン基は、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、及びリン酸塩基の少なくとも1種であるのが好ましい。また、カチオン基は、アミノ基及びアンモニウム塩基の少なくとも1種であるのが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子を含んで成り、水性溶液の存在下にて使用する、無機物用の分散剤組成物であって、

ポリアルキレンオキシサイド基が、式(1)：



〔但し式(1)において、

R<sup>1</sup>は、エチレン基又はプロピレン基、

R<sup>2</sup>は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基、

nは、1～300の整数。〕で示され、ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子が、アニオン基及びカチオン基を更に含有することを特徴とする分散剤組成物。

【請求項2】 アニオン基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、及びリン酸塩基の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の分散剤組成物。

【請求項3】 カチオン基が、アミノ基及びアンモニウム塩基の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の分散剤組成物。

【請求項4】 アニオン基の数とカチオン基の数の比(アニオン基の数/カチオン基の数)が、30/70～99/1、5/6、6であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の分散剤組成物。

【請求項5】 ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子が、

(A) アニオン基及び炭素原子間二重結合を有する単量体、

(B) カチオン基及び炭素原子間二重結合を有する単量体、並びに

(C) ポリアルキレンオキシサイド基及び炭素原子間二重結合を有する単量体であって、ポリアルキレンオキシサイド基が、式(1)：



〔但し式(1)において、

R<sup>1</sup>は、エチレン基又はプロピレン基、

R<sup>2</sup>は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基、

nは、1～300の整数。〕で示される単量体を含んで成る単量体混合物を重合して得られることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の分散剤組成物。

【請求項6】 (A) 単量体が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、及びリン酸塩基の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項5に記載の分散剤組成物。

【請求項7】 (B) 単量体が、アミノ基及びアンモニウム塩基の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項5又は6に記載の分散剤組成物。

【請求項8】 (C) 単量体が、ポリアルキレンオキシサイド(スク)アクリル酸エステル及びポリアルキレンオ

キシイドモノアリルエーテルの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の分散剤組成物。

【請求項9】 無機物が、無機顔料又は水硬性材料であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の分散剤組成物。

【請求項10】 更に、水性溶液を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の分散剤組成物。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機物を水に分散させるための新規な分散剤組成物を提供し、特に、二酸化チタン、炭酸カルシウム、及びクレー等の無機顔料、並びに焼成硫酸カルシウム及びセメント等の水硬性材料等の水への分散性及び分散安定性の向上に優れる、無機物用の新規な分散剤組成物を提供する。

【0002】

【従来の技術】二酸化チタン、炭酸カルシウム、及びクレー等の無機顔料、並びに焼成硫酸カルシウム及びセメント等の水硬性材料等の無機物の水への分散性及び分散安定性を向上せしめ、作業性の改善、その他の特性の向上を目的として、従来から無機物用の種々の分散剤組成物が検討されている。

【0003】このような無機物用の分散剤組成物として、カルボン酸及び/又はカルボン酸塩を含んで成る分散剤組成物が知られている(特公昭63-28095号公報、特公昭63-19643号公報参照)。この分散剤組成物は、以下の様にして無機物の粒子を水中に有効に分散させると考えられている。まず分散剤組成物の一部のカルボキシル基が無機物の粒子の表面に吸着する。カルボキシル基は、陰イオン性であって、負に帯電している。従って、吸着に寄与していないカルボキシル基同士が電気的に反発するから、無機物の粒子が水中に分散する。

【0004】しかし、この分散剤組成物を無機物の1種である水硬性材料に使用すると、水硬性材料の硬化時間が長期化する傾向に有するという問題がある。ここで、

「水硬性材料の硬化時間が長期化する」とは、水との反応によって起こる水硬性材料の硬化が、分散剤組成物の添加によって長くなることをいう。このような水硬性材料の硬化時間の長期化は、カルボキシル基と無機物の粒子の間の吸着が強いので、カルボキシル基の無機物の粒子の表面への吸着が、無機物の粒子と水の反応を妨げるために、無機物の粒子の水和反応による水硬性材料の硬化が遅くなることで生ずると考えられている。このように無機物用の分散剤組成物には、無機物の分散体の他の特性への影響を少なくしつつ、無機物の粒子の分散性及び分散安定性を向上することが求められている。

【0005】尚、本明細書において、「無機物の分散性」とは、無機物が、凝集物を発生することなく液相の

媒体に均一に懸濁する性質をいい、分散剤組成物が無機物の分散性を向上し得る性質を、「分散剤組成物の分散性」ともいう。また、「無機物の分散安定性」とは、分散剤組成物を添加することによって、無機物の分散性が時間を経ても低下し難い性質をいい、分散剤組成物が無機物の分散安定性を向上し得る性質を、「分散剤組成物の分散安定性」ともいう。

【0006】上述のカルボン酸及び／又はカルボン酸塩を含んで成る分散剤組成物の問題点の改良について種々の検討が行われている（特公昭58-38380号公報、特公昭59-18338号公報、特開昭63-285140号公報、特開平5-216140号公報、特開平9-86990号公報及び特開平9-268041号公報等参照）。

【0007】特公昭58-38380号公報は、ポリエチレンオキシサイドモノアリルエーテルとマレイン酸系単量体から誘導された共重合体を水硬性材料の分散剤組成物の主成分として用いる分散剤組成物を開示している。一方、特公昭59-18338号公報は、ポリアルキレンオキシサイドモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸系単量体及びこれらの単量体と共重合可能な単量体を用いて導かれた共重合体を水硬性材料の分散剤組成物の主成分として用いる分散剤組成物を開示している。

【0008】これらの共重合体は、分子中にポリアルキレンオキシサイド鎖という非イオン性の親水基とカルボキシル基というアニオン性の親水基を共に有している。これらの共重合体を用いる分散剤組成物を使用すると、上述のカルボン酸及び／又はカルボン酸塩を含んで成る分散剤組成物と比べて、水硬性材料の硬化時間の長期化は少ないにも拘わらず、水硬性材料の分散物の分散性を向上させることができると報告されている。

【0009】しかし、更に近年、無機物の分散性の更なる向上が求められており、無機物の分散性及び分散安定性の向上に優れ、他の特性への影響の少ない、水又は水と水溶性溶剤との混合物において使用する、無機物用の分散剤組成物が求められている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる課題を解決するためになされたもので、その課題は、無機物を水に分散させるための分散剤組成物であって、特に、二酸化チタン、炭酸カルシウム、及びクレー等の無機原料、並びに燐酸カルシウム及びセメント等の水硬性材料の、水への分散性及び分散安定性の少なくとも一つが向上され、更に好ましくは、その他の特性に影響を与えないという問題が緩和されもしくは実質的に解消される、無機物用の新規な分散剤組成物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、無機物用の分散剤組成物について種々検討を行った結果、以下に詳

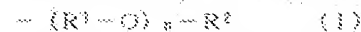
細に説明するように、ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子であって、アニオン基及びカチオン基を共に含有する高分子を含んで成る分散剤組成物が、上述の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0012】通常、無機物の粒子は表面に電荷を有している。その粒子の表面の電荷は、粒子全体で考えると、電荷は正、負、又は0のいずれかになると考えられる。しかし、実際の粒子の表面について、表面の各部分ごとに電荷を考えると正と負の電荷が混在していると考えられる。従って、この電荷の総和が粒子全体の電荷になると考えられ、粒子の表面の電荷の分布は、極めて複雑な状態になっていると考えられる。

【0013】このように複雑な電荷分布を有する無機物の表面に対応して高分子が吸着するためには、カチオン基及びアニオン基の両者を共に有することが好ましいと考えられる。更に、カチオン基の数とアニオン基の数の比を容易に変化させることができることも重要と考えられる。従って、分散剤組成物の成分と成る高分子は、カチオン基とアニオン基を同時に有し、それらの数の比（カチオン基の数／アニオン基の数）を、無機物の粒子の表面の状態に応じて、柔軟に変更できることが必要と考えた。

【0014】更に、無機物の粒子に高分子が吸着するのみでは、たとえ無機物の分散性及び分散安定性を向上することはできたとしても、他の特性に影響を与えることが有り得る。そのような影響を緩和する官能基として、ポリアルキレンオキシサイド基に注目して、本発明者は、更に種々の検討を行った。その結果、本発明者は、高分子が、ポリアルキレンオキシサイド基、アニオン基、及びカチオン基の3種の官能基を必須成分として有する高分子を含んで成る分散剤組成物は、優れた効果を得ることを見出して本発明を完成したものである。

【0015】本発明の1つの要旨によれば、水性溶媒の存在下にて使用する、無機物用の新たな分散剤組成物が提供され、それは、ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子を含んで成る、無機物用の分散剤組成物であって、ポリアルキレンオキシサイド基が、式（1）：



【但し式（1）において、 $R^1$ は、エチレン基又はプロピレン基、 $R^2$ は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基、 $n$ は、1～300の整数。】で示され、ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子が、アニオン基及びカチオン基を更に含有することを特徴とする分散剤組成物である。

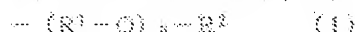
【0016】この分散剤組成物は、特に、二酸化チタン、炭酸カルシウム、及びクレー等の無機原料、並びに燐酸カルシウム及びセメント等の水硬性材料等の無機物の水への分散剤組成物として好適である。

【0017】本明細書において「水性溶媒」とは、イオ

ン交換水、蒸留水、及び純水等のいわゆる水であってよく、更に「水性溶液」には、水溶性溶剤（例えば、アセトン、及び低級アルコール等）を適宜有する水も含まれるが、特に水が好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明に係る「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」とは、分散剤組成物に、無機物の分散性を向上させるという機能を付与する、分散剤組成物の主たる成分をいう。ここで「ポリアルキレンオキサイド基」とは、式（1）：



【但し式（1）において、 $\text{R}^1$ は、エチレン基又はプロピレン基、 $\text{R}^2$ は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基、 $n$ は、1～300の整数。】で示される官能基をいう。

【0019】ここで、 $\text{R}^1$ の「エチレン基又はプロピレン基」とは、具体的には $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{---CH}_2\text{---}$ 、又は $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ をいうが、特に、エチレン基（ $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ ）が好ましい。

【0020】更に、 $\text{R}^2$ の「水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基」とは、例えば、水素、メチル基、エチル基、ドデシル基、及びオクタデシル基等を例示できるが、特に、メチル基が好ましい。また、 $n$ は、1～300の整数であり、5～100の整数がより好ましく、8～50の整数が特に好ましい。

「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、上述のポリアルキレンオキサイド基を、単独で又は組み合わせて有することができる。

【0021】更に、本発明に係る「アニオン基」とは、負電荷を有する官能基（例えば、 $\text{---COO}^-$ 及び $\text{---SO}_3^-$ 等）（負電荷が対カチオンによって電気的に中和されている官能基（例えば、 $\text{---COO}^-\text{Na}^+$ 及び $\text{---SO}_3^-\text{K}^+$ 等）を含む）及び水中で水素イオンを放出して負電荷を有する官能基を形成し得る官能基（例えば、 $\text{---COOH}$ 及び $\text{---SO}_3\text{H}$ 等）をいう。これらの「負電荷を有する官能基」及び「水中で水素イオンを放出して負電荷を有する官能基を形成し得る官能基」は、各官能基の周囲の状態、例えば、pH及び濃度等を変えることによって、容易に相互に変換可能であることはいうまでもない。本発明における「アニオン基」に関しては、目的とする分散剤組成物の特性に応じて、これらの官能基を単独で又は組み合わせて用いることができる。

【0022】ここで「負電荷を有する官能基（負電荷が対カチオンによって電気的に中和されている官能基を含む）」として、例えば、カルボン酸塩基（ $\text{---COO}^-$ 及び $\text{---COOM}^+$ ）、スルホン酸塩基（ $\text{---SO}_3^-$ 及び $\text{---SO}_3\text{M}^+$ ）、及びリン酸塩基（ $\text{---PO}_4\text{H}^-$ 、 $\text{---PO}_4^{2-}$ 及び $\text{---PO}_4\text{M}^+\text{M}^+$ ）等を例示できる（但し、 $\text{M}^+$ 、 $\text{M}^2$ 、 $\text{M}^3$ 、及び $\text{M}^4$ は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムである。（尚、 $\text{M}^3$ 及び $\text{M}^4$ は、いずれか一

方が水素であってもよい）。更に「水中で水素イオンを放出して負電荷を有する官能基を形成し得る官能基」として、例えば、カルボキシル基（ $\text{---COOH}$ ）、スルホン酸基（ $\text{---SO}_3\text{H}$ ）、及びリン酸基（ $\text{---PO}_4\text{H}_2$ ）等を例示できる。

【0023】本発明に係る、「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、アニオン基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、及びリン酸塩基の少なくとも1種であるのが好ましい。更に、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子は、アニオン基を、単独で又は組み合わせて有することができる。

【0024】更に、本発明に係る「カチオン基」とは、正電荷を有する官能基（例えば、 $\text{---N}^+(\text{CH}_3)_3$ 及び $\text{---C}_6\text{H}_4\text{N}^+\text{---CH}_3$ 等）（対アニオンによって電気的に中和されている官能基（例えば、 $\text{---N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 及び $\text{---C}_6\text{H}_4\text{N}^+\text{---CH}_3\text{Br}^-$ 等）を含む）をいい、水中で水素イオンを受容して正電荷を有する官能基を形成し得る官能基（例えば、 $\text{---N}(\text{CH}_3)_3$ 及び $\text{---C}_6\text{H}_4\text{N}$ 等）を含む。これらの「正電荷を有する官能基」及び「水中で水素イオンを受容して正電荷を有する官能基を形成し得る官能基」は、各官能基の周囲の状態、例えば、pH及び濃度等を変えることによって、容易に相互に変換可能であることはいうまでもない。本発明における「カチオン基」に関しては、目的とする分散剤組成物の特性に応じて、これらの官能基を単独で又は組み合わせて用いることができる。

【0025】ここで「正電荷を有する官能基」として、例えば、アンモニウム塩基（ $\text{---NR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ ）及び $\text{---NR}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{X}^+$ ）及びピリジニウム塩基（ $\text{---C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{---R}^6$ ）及び $\text{---C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{---R}^6\text{X}^+$ ）を例示できる（但し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、及び $\text{R}^6$ は、水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基、もしくはメチルフェニル基であり、 $\text{X}^+$ は、塩素イオン及び臭素イオン等のハロゲンイオン、酢酸イオン $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 、メチル硫酸イオン $[\text{CH}_3\text{SO}_4^-]$ 、エチル硫酸イオン $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-]$ 、並びにp-トルエンスルホン酸イオン $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-]$ 等をいう。更に「水中で水素イオンを受容して正電荷を有する官能基を形成し得る官能基」として、例えば、アミノ基（ $\text{---NR}^3\text{R}^4$ ）（但し、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基、もしくはメチルフェニル基である）及びピリジル基（ $\text{---C}_5\text{H}_4\text{N}$ ）を例示できる。

【0026】「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、カチオン基が、アミノ基及びアンモニウム塩基の少なくとも1種であるのが好ましい。更に、カチオン基は、第3級アミノ基及び第4級アンモニウム塩基がより好ましい。即ち、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、及び $\text{R}^6$ は、いずれも水素でないのがより好ましく、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基、もしくはメチルフェニル

基であるのがより好ましい。また、「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、カチオン基を、単独で又は組み合わせて有することができる。

【0027】「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の、物性は目的とする無機物用の分散剤組成物の特性に応じて適宜選択されるものであるが、重量平均分子量は、1,000~200,000が好ましく、5,000~50,000がより好ましく、8,000~40,000が特に好ましい。更に「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の、アニオン基の数とカチオン基の数の比（アニオン基/カチオン基）は、30/70~99/50が好ましく、50/50~99/50がより好ましく、80/20~99/1が特に好ましい。

【0028】また、「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の、ポリアルキレンオキサイド基の数とカチオン基及びアニオン基の数の和の比（ポリアルキレンオキサイド基の数/（カチオン基の数+アニオン基の数））は、10/90~50/50が好ましく、15/85~45/55がより好ましく、20/80~40/60が特に好ましい。上述したポリアルキレンオキサイド基、アニオン基、及びカチオン基は、いずれも「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の側鎖であるのが好ましい。尚、上記の「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の、アニオン基の数とカチオン基の数の比、並びにポリアルキレンオキサイド基の数とカチオン基及びアニオン基の数の和の比は、後述するようにポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子を製造するための単量体混合物に含まれるアニオン基の数、カチオン基の数、及びポリアルキレンオキサイド基の数を  
40 用いて計算される値と、通常実質的に同じである。

【0029】このような「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、（A）アニオン基及び炭素原子間二重結合を有する単量体、（B）カチオン基及び炭素原子間二重結合を有する単量体、並びに（C）ポリアルキレンオキサイド基及び炭素原子間二重結合を有する単量体であって、ポリアルキレンオキサイド基が、式  
(I) :  $-(R^1-O)_n-R^2$  (I) (但し式  
(I)において、 $R^1$ は、エチレン基又はプロピレン基、 $R^2$ は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数  
40 1~20のアルキル基、 $n$ は、1~300の整数。)で示される単量体を含んで成る単量体混合物を重合して得ることができる。

【0030】ここで「（A）アニオン基及び炭素原子間二重結合を有する単量体（以下「（A）単量体」ともいう）」とは、重合反応（付加重合又はラジカル重合）によって、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子にアニオン基を提供することとなる単量体をいう。ここで「アニオン基」とは、上述したアニオン基をいい、「負電荷を有する官能基（対カチオンによって電気的に  
50 中和されている官能基を含む）」及び「水中で水素イオンを放出して負電荷を有する官能基を形成し得る官能基」を含む。従って、アニオン基として、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、及びリン酸塩基等を例示できる。尚、（A）単量体に含まれるカルボキシル基にはカルボン酸無水物も含まれる。

【0031】更に「炭素原子間二重結合」とは、重合反応（付加重合又はラジカル重合）し得る官能基であり、例えば、エチレン性の炭素原子間二重結合であって、ビニル基（ $CH_2=CH-$ ）、（メタ）アリル基（ $CH_2=CH-CH_2-$ 及び $CH_2=C(CH_3)-CH_2-$ ）、（メタ）アクリロイルオキシ基（ $CH_2=CH-COO-$ 及び $CH_2=C(CH_3)-COO-$ ）、及び $-COO-CH=CH-COO-$ 等を例示できる。尚、本明細書においては、アクリル酸及びメタクリル酸を総称して「（メタ）アクリル酸」ともいい、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルを総称して「（メタ）アクリル酸エステル」又は「（メタ）アクリレート」ともいう。アリル基及びアクリロイルオキシ基についても同様である。

【0032】従って、（A）単量体は、「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の特性に影響を与えない限り、上述のアニオン基及び炭素原子間二重結合のあらゆる組み合わせを有することができ、更にアニオン基を含む数及び炭素原子間二重結合を含む数に制限を受けるものではない。

【0033】（A）単量体は、アニオン基として、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、及びリン酸塩基の少なくとも1種を含有するのが好ましい。

【0034】カルボキシル基及びカルボン酸塩基の少なくとも1種を含有する（A）単量体として、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸（無水マレインを含む）、イタコン酸（無水イタコン酸を含む）、クロトン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸  
[ $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OC(=O)CH_2CH_2COOH$ ]及び[ $CH_2=CHCOOCH_2CH_2OC(=O)CH_2CH_2COOH$ ]、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフルタル酸  
[ $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OC(=O)CH_2CH_2COOH$ ]及び[ $CH_2=CHCOOCH_2CH_2OC(=O)CH_2CH_2COOH$ ]、並びに2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフルタル酸  
[ $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OC(=O)C_4H_8COOH$ ]及び[ $CH_2=CHCOOCH_2CH_2OC(=O)C_4H_8COOH$ ]等の、カルボキシル基及びカルボン酸塩基の少なくとも1種を含有し炭素原子間二重結合を有する化合物を例示できる。

【0035】更に、スルホン酸基及びスルホン酸塩基の少なくとも1種を含有する（A）単量体として、例え



ば、ビニルスルホン酸、ステレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホキシエチル(メタ)アクリレート、これらのナトリウム塩、及びこれらのアンモニウム塩等の、スルホン酸基及びスルホン酸塩基の少なくとも1種を含有し炭素原子間二重結合を有する化合物を例示できる。

【0036】更にまた、リン酸基及びリン酸塩基の少なくとも1種を含有する(A)単量体として、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアンシッドホスフェート等の、リン酸基及びリン酸塩基の少なくとも1種を含有し炭素原子間二重結合を有する化合物を例示できる。これらの(A)単量体は、単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0037】更にここで「(B)カチオン基及び炭素原子間二重結合を有する単量体(以下「(B)単量体」ともいう)」とは、重合反応(付加重合又はラジカル重合)によって、「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」にカチオン基を提供することとなる単量体をいう。ここで「カチオン基」とは、上述したカチオン基をいい、「正電荷を有する官能基(対アニオンによって電気的に中和されている官能基を含む)」及び「水中で水素イオンを受容して正電荷を有する官能基を形成し得る官能基」を含む。従って、カチオン基として、例えば、アミノ基、ピリジル基、アンモニウム塩基、及びピリジニウム塩基を例示できる。また、「炭素原子間二重結合」とは、上述した炭素原子間二重結合をいう。

【0038】(B)単量体は、得られるポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子の特性に影響を与えない限り、上述のカチオン基と炭素原子間二重結合のあらゆる組み合わせを有することができ、更にカチオン基を含む数及び炭素原子間二重結合を含む数に制限を受けるものではない。(B)単量体は、カチオン基として、アミノ基及びアンモニウム塩基の少なくとも1種を含有するのが好ましい。

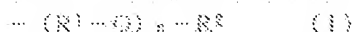
【0039】(B)単量体として、例えば、アリルアミン等の1級アミノ基及び炭素原子間二重結合を有する化合物；3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド等のω-(N,N-ジアルキルアミノ)アルキル(メタ)アクリルアミド、並びに、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、及び2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等のω-(N,N-ジアルキルアミノ)アルキル(メタ)アクリレート等の3級アミノ基及び炭素原子間二重結合を有する化合物；3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド等のω-(N,N-ジアルキルアミノ)アルキル(メタ)アクリルアミドの3級アミノ基が更にアルキル化された4級アンモニウム塩基を有する化合物(より具体的には、

N,N,N-トリメチル-N-(3-メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}^-]$ 、N-(3-メタクリルアミド)プロピル-N,N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウムアセテート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3\cdot\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 、及びN-(3-メタクリルアミド)プロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムサルフェイト  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_3\text{SO}_4^-]$ 等を例示できる)；2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等のω-(N,N-ジアルキルアミノ)アルキル(メタ)アクリレート等の3級アミノ基が更にアルキル化された4級アンモニウム塩基を有する化合物(より具体的には、N,N,N-トリメチル-N-(2-メタクリロイルオキシエチル)アンモニウムクロライド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}^-]$ 、N-(2-メタクリロイルオキシ)エチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムメチルサルフェイト  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_3\text{SO}_4^-]$ 、N-(2-メタクリロイルオキシ)エチル-N,N-ジメチル-N-エチルアンモニウムエチルサルフェイト  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-]$ 、及びN-(2-メタクリロイルオキシ)エチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムp-トルエンサルホネート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-]$ 等を例示できる。また、N-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ)エチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムアセテート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 等を例示できる)；並びにN,N-ジメチル-N,N-ジアリルアンモニウムクロライド等のN,N-ジアルキル-N,N-ジアリルアンモニウムハライド化合物等の4級アンモニウム塩基及び炭素原子間二重結合を有する化合物を例示できる。

【0040】(B)単量体として、1級アミノ基及び炭素原子間二重結合を有する化合物、3級アミノ基及び炭素原子間二重結合を有する単量体、並びに4級アンモニウム塩基及び炭素原子間二重結合を有する単量体がより好ましい。更に、(B)単量体として、3級アミノ基及び炭素原子間二重結合を有する単量体、並びに4級アンモニウム塩基及び炭素原子間二重結合を有する単量体が特に好ましい。これらの(B)単量体は、単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0041】更に、(C)ポリアルキレンオキサイド基及び炭素原子間二重結合を有する単量体であって、ポリ

アルキレンオキシサイド基が、式(1)：



〔但し式(1)において、 $R^1$ は、エチレン基又はプロピレン基、 $R^2$ は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1〜20のアルキル基、 $n$ は、1〜300の整数。〕で示されるポリアルキレン基含有単量体（以下「(C)単量体」ともいう）とは、重合反応（付加重合又はラジカル重合）によって、ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子の、式(1)で示されるポリアルキレンオキシサイド基を提供することとなる単量体をいう。

【0042】ここで、式(1)で示される「ポリアルキレンオキシサイド基」とは、上述したポリアルキレンオキシサイド基をいい、その $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $n$ も上述した $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $n$ をいう。更にまた、「炭素原子間二重結合」とは、上述した炭素原子間二重結合をいう。

【0043】従って、(C)単量体は、「ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子」の特性に悪影響を与えない限り、上述のポリアルキレンオキシサイド基と炭素原子間二重結合のあらゆる組み合わせを有することができ、更にポリアルキレンオキシサイド基を含む数及び炭素原子間二重結合を含む数に制限を受けるものではない。

【0044】このような(C)単量体として、例えば、ポリエチレンオキシサイド(メタ)アクリル酸エステル、メトキシポリエチレンオキシサイド(メタ)アクリル酸エステル、ポリプロピレンオキシサイド(メタ)アクリル酸エステル、及びメトキシポリプロピレンオキシサイド(メタ)アクリル酸エステル等のポリアルキレンオキシサイド(メタ)アクリル酸エステル類；ポリエチレンオキシサイドモノアリルエーテル、メトキシポリエチレンオキシサイドモノアリルエーテル、ポリプロピレンオキシサイドモノアリルエーテル、及びメトキシポリプロピレンオキシサイドモノアリルエーテル等のポリアルキレンオキシサイドモノアリルエーテル類；マレイン酸モノメトキシポリエチレンオキシサイドジエステル及びマレイン酸モノメトキシポリプロピレンオキシサイドジエステル等のマレイン酸ポリアルキレンオキシサイドジエステル類；並びにイタコン酸モノメトキシポリエチレンオキシサイドジエステル及びイタコン酸モノメトキシポリプロピレンオキシサイドジエステル等のイタコン酸ポリアルキレンオキシサイドジエステル等を例示できる。

【0045】これらの(C)単量体として、ポリアルキレンオキシサイド(メタ)アクリル酸エステル類、及びポリアルキレンオキシサイドモノアリルエーテル類が好ましい。これらの(C)単量体は、単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0046】本発明にかかる「ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子」は、(A)単量体、(B)単量体、及び(C)単量体を含み、更に、(D)ポリアルキレンオキシサイド基及び炭素原子間二重結合を含有し、更

にアニオン基及びカチオン基の少なくとも1種を有する単量体（以下「(D)単量体」ともいう）を含んで成る単量体混合物を重合して得ることができる。

【0047】このような(D)単量体の1種である、ポリアルキレンオキシサイド基、炭素原子間二重結合、及びアニオン基を有する単量体として、例えば、マレイン酸モノメトキシポリエチレンオキシサイドハーフエステル及びマレイン酸モノメトキシポリプロピレンオキシサイドハーフエステル等のマレイン酸ポリアルキレンオキシサイドハーフエステル類；及びイタコン酸モノメトキシポリエチレンオキシサイドハーフエステル及びイタコン酸モノメトキシポリプロピレンオキシサイドハーフエステル等のイタコン酸ポリアルキレンオキシサイドハーフエステル等を例示できる。これらの(D)単量体は、単独で又は組み合わせて使用できる。

【0048】本発明にかかる「ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子」は、(A)単量体、(B)単量体、及び(C)単量体を含み、必要であれば(D)単量体を含み、更に(E)アニオン基、カチオン基、及び炭素原子間二重結合を有する単量体（以下「(E)単量体」ともいう）を含んで成る単量体混合物を重合して得ることができる。また、(E)単量体は、(A)単量体及び(B)単量体の全部又は一部として用いることができる。このような(E)単量体として、いわゆるベタインと称される化合物であって、炭素原子間二重結合を有する化合物を用いることができる。

【0049】(E)単量体として、例えば、N、N-ジメチル-N-(3-メタクリルアミド)プロピルグリシンベタイン  $[CH_2=C(CH_3)CONH-CH_2CH_2CH_2-N^+(CH_3)_3-CH_2-COO^-]$  及びN、N-ジメチル-N-(2-メタクリロイルオキシ)エチルグリシンベタイン  $[CH_2=C(CH_3)COO-CH_2CH_2CH_2-N^+(CH_3)_3-CH_2-COO^-]$ 、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリルオキシエチル-N、N-ジメチルアンモニウムベタイン  $[CH_2=C(CH_3)COO-CH_2CH_2CH_2-N^+(CH_3)_3-CH_2CH_2CH_2-SO_3^-]$ 、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリルアミドプロピル-N、N-ジメチルアンモニウムベタイン  $[CH_2=C(CH_3)CONH-CH_2CH_2CH_2CH_2-N^+(CH_3)_3-CH_2CH_2CH_2CH_2-SO_3^-]$ 、及び1-(3-スルホプロピル)-2-ピニルピリジニウムベタイン  $[CH_2=CH-CH_2CH_2N^+(CH_3)_3-CH_2CH_2CH_2CH_2-SO_3^-]$  等のカチオン基（例えば、4級アンモニウム塩基もしくはピリジニウム塩基）、アニオン基（例えば、カルボン酸塩基もしくはスルホン酸塩基）、及び炭素原子間二重結合を有する化合物を例示できる。これらの(E)単量体は、単独で又は組み合わせて使用できる。

【0050】本発明に係る「ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子」は、(A)単量体、(B)単量



体、及び(C)単量体を含み、更に必要に応じて(D)単量体を含み、更にまた必要に応じて(E)単量体を含んでもよく、更に(F)その他の炭素原子間二重結合を有する単量体(以下「(F)単量体」ともいう)を含んで成る単量体混合物を重合して得ることができる。ここで「(F)単量体」とは、炭素原子間二重結合を有する単量体で、(A)単量体、(B)単量体、(C)単量体、(D)単量体、及び(E)単量体以外の単量体であって、(A)単量体、(B)単量体、及び(C)単量体と共重合(付加重合又はラジカル重合)可能な単量体であり、重合反応や、ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子の特性に影響を与えない単量体であれば、特に限定されるものではない。

【0051】このような(F)単量体として、例えば、(F1)(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、及び(メタ)アクリル酸ドデシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；

(F2)(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル及び(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；

(F3)(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸メチロールアミド等の(メタ)アクリル酸アミド類；

(F4)(メタ)アクリル酸グリンジル等のエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル類；

(F5)スチレン及びビニルトルエン等のスチレン及びスチレンの誘導体類；

(F6)エチレン及びプロピレン等のアルケン類、並びにブタジエン及びイソプレン等のジエン類；

(F7)酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル化合物類；

(F8)塩化ビニル及び塩化ビニレン等の塩素化ビニル化合物類；並びに

(F9)アクリロニトリル等のシアノ基を含有しエチレン性二重結合を有する単量体類等を例示することができる。これらの(F)単量体は、単独又は組み合わせで用いることができる。

【0052】「ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子」を得るための単量体混合物に含まれる(A)単量体、(B)単量体、必要に応じて追加される(D)単量体、並びに更に必要に応じて追加される(E)単量体に含まれる)アニオン基の数とカチオン基の数の比(アニオン基/カチオン基)は、30/70~99.5/0.5が好ましく、50/50~99.5/0.5がより好ましく、80/20~99/1が特に好ましい。従って、(A)単量体、(B)単量体、必要に応じて追加される(D)単量体、並びに更に必要に応じて追加さ

れる(E)単量体の量は、このようなアニオン基の数とカチオン基の数の比を満たすのが好ましい。更に、

(D)単量体及び(E)単量体を用いない場合、(A)単量体及び(B)単量体の量が、このようなアニオン基の数とカチオン基の数の比を満たすのが好ましい。尚、通常、単量体混合物に含まれる上述のアニオン基の数とカチオン基の数の比(アニオン基/カチオン基)は、「ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子」が有するアニオン基の数とカチオン基の数の比(アニオン基/カチオン基)と実質的に同じである。

【0053】また、ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子を得るための単量体混合物に含まれる

(A)単量体、(B)単量体、(C)単量体、必要に応じて追加される(D)単量体、並びに更に必要に応じて追加される(E)単量体に含まれる)ポリアルキレンオキシサイド基の数と、カチオン基及びアニオン基の数の総和の比(ポリアルキレンオキシサイド基の数/(カチオン基の数+アニオン基の数))は、10/90~50/50が好ましく、15/85~45/55がより好ましく、20/80~40/60が特に好ましい。従って、

(A)単量体、(B)単量体、(C)単量体、必要に応じて追加される(D)単量体、並びに更に必要に応じて追加される(E)単量体の量は、このようなポリアルキレンオキシサイド基の数と、カチオン基及びアニオン基の数の総和の比を満たすのが好ましい。更に、(D)単量体及び(E)単量体を用いない場合、(A)単量体、

(B)単量体、及び(C)単量体の量が、このようなポリアルキレンオキシサイド基の数と、カチオン基及びアニオン基の数の総和の比を満たすのが好ましい。尚、通常、単量体混合物に含まれる上述のポリアルキレンオキシサイド基の数と、カチオン基及びアニオン基の数の総和の比(ポリアルキレンオキシサイド基の数/(カチオン基の数+アニオン基の数))は、「ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子」が有するポリアルキレンオキシサイド基の数と、カチオン基及びアニオン基の数の総和の比(ポリアルキレンオキシサイド基の数/(カチオン基の数+アニオン基の数))と実質的に同じである。

【0054】更にまた、ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子を得るための単量体混合物(100重量%)に、(C)単量体は、50~95重量%含まれるのが好ましく、70~92重量%含まれるのがより好ましく、80~90重量%含まれるのが特に好ましい。

【0055】更に、「ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子」を得るための単量体混合物は、上述の(A)単量体、(B)単量体、(C)単量体、必要に応じて加えられる(D)単量体、並びに更に必要に応じて加えられる(E)単量体の総和、即ち((A)+(B)+(C)+(D)+(E))の100重量部当たり、

(F)単量体を、0~20重量部含むのが好ましく、0~15重量部含むのがより好ましく、0~10重量部含

むのが特に好ましい。

【0056】「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、上述の(A)単量体、(B)単量体、及び(C)単量体を含んで成り、必要に応じて(D)単量体、更に必要に応じて(E)単量体、並びに更に必要に応じて(F)単量体を含んで成る単量体混合物を重合することによって製造することができ、本発明の無機物用の分散剤組成物を製造することができる。本発明の無機物用の分散剤組成物の製造は、これらの単量体混合物の重合を重合開始剤を用いて行うのが好ましい。重合は、溶媒中において、溶液重合、乳化重合、及び懸濁重合等の常套の方法を用いて行うことができる。

【0057】尚、本発明の無機物用の分散剤組成物の製造において、単量体を重合させる順序は特に制限されるものではない。従って、全ての単量体の重合を、一度に行ってもよいし、予の加熱した一部の単量体に他の単量体を加えることによって、重合を行ってもよい。また、重合開始剤は、単量体もしくは単量体混合物と別に、加えるのが好ましい。

【0058】重合の反応温度、反応時間、溶媒、溶媒中の各々の単量体の濃度、重合開始剤、連鎖移動剤、及び乳化剤の種類及び濃度、並びに撹拌速度等の重合反応条件は、目的とする無機物用の分散剤組成物の特性及び形態等によって当業者であれば容易に適宜選択できるものである。

【0059】溶媒中での重合は回分式でも連続式でも行うことができ、溶媒として、例えば、純水、蒸留水、及びイオン交換水等のいわゆる水、メチルアルコール、エチルアルコール、及びイソプロピルアルコール等の低級アルコール、ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン及びノルヘキサン等の脂肪族炭化水素、酢酸エチル等のエステル、アセトン及びメチルエチルケトン等のカルボニル化合物等を例示することができる。各々の単量体の溶媒への溶解性、得られるポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子の溶解性、この高分子を含んで成る無機物用の分散剤組成物の使用時の形態等を考慮すると、溶媒として、特に、上記した水性溶媒が好ましい。

【0060】更に「重合開始剤」とは、少量の添加によって単量体混合物の重合反応を起こさせることができる化合物であって、水性溶媒及び有機化合物中で使用することができるものが好ましい。例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、パーオキシドヒドロペルオキシド、及びパーオキシベンゾエート等の過酸化物、並びに2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、及び2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル等のアゾ化合物等を例示することができる。特に、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、及び過酸化

水素が好ましい。重合の際に、過硫酸水素ナトリウム及びモール塩等の促進剤を重合開始剤と併用してもよい。

【0061】また「連鎖移動剤」とは、少量の添加によって重合体の分子量の調節をすることができる化合物であって、水性溶媒及び有機溶剤中において使用できるものが好ましい。このような「連鎖移動剤」として、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、チオグリコール酸オクチル、メルカプトプロピオン酸メチル、及びノードデシルメルカプトン等を例示することができる。特に、メルカプトエタノール、チオグリセロール、及びチオグリコール酸が好ましい。

【0062】更にまた「乳化剤」とは、水性溶媒と各単量体とのエマルジョンを形成させるために使用する界面活性剤であって、好ましくは重合反応に影響を与えない界面活性剤であり、乳化剤としてスルホン酸基、スルホネート基もしくは硫酸エステル基を有する化合物及びそれらの混合物よりからなる群から選ばれる混合物であってよく、更に、通常の界面活性剤であってよい。このような「界面活性剤」として、例えば、石鹼、アルキルスルホン酸塩、及びポリオキシエチレンアルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤類、並びにポリオキシアルキルアリールエーテル及びオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤類等を例示することができる。特に、乳化剤として、重合性乳化剤を使用するのが好ましい。

【0063】ここで「重合性乳化剤」とは、重合性の官能基を有し、かつ水性溶媒と単量体混合物のエマルジョンを形成することができる乳化剤として機能し得る化合物をいう。重合性乳化剤として、例えば、スルホン酸基、スルホネート基、硫酸エステル基又はエチレンオキシ基を有するエチレン性不飽和単量体、及びそれらの混合物よりからなる群から選ばれるエチレン性不飽和単量体が好ましい。さらに、上述の重合性乳化剤のスルホン酸基又はスルホネート基は塩の形態であってもよく、スルホン酸基又はスルホネート基の対カチオンとして、アンモニウムイオン及びアルカリ金属イオンが好ましく、特に、アンモニウムイオン、カリウムイオン及びナトリウムイオンが好ましい。このような重合性乳化剤を含んで成るものとして、例えば、三洋化成(株)製のエレスノールRS-2(商品名)、三洋化成(株)製のエレスノールRS-30(商品名)、第一工業製薬(株)製のアクアロンRN-20(商品名)、及び第一工業製薬(株)製のアクアロンHS-10(商品名)等を例示できる。

【0064】上述のようにして得られる「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、そのままでも本発明の無機物用の分散剤組成物に使用できるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質又は酸性物質で中和した中和物を用いるのが好ましい。また、中和物と未中和物の混合物を使用してもよい。中和物を用いる方が、取り扱い

い時の安全性を考慮すると好ましい。

【0065】ポリアルキレンオキシド基を含有する高分子の中和は、常套の方法で行うことができ、例えば、上述の重合反応の終了後に、反応混合物を撹拌しながら室温で冷却しつつ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、もしくは水酸化カルシウム等のアルカリ性物質、又は塩酸、酢酸、硫酸、もしくはクエン酸等の酸性物質の水溶液を加えることによって行うことができる。中和反応の終了は、反応混合物のpHが6〜8になったことによって判断することができ、例えば、万能試験紙及びpHメーター等を用いて好適に判断することができる。

【0066】更に、本発明においては、得られるポリアルキレンオキシド基を含有する高分子又はその中和物を重合反応の溶媒及び重合開始剤等から分離しないで、反応後の形態そのまま、本発明の無機物用の分散剤組成物に用いることができる。また、必要に応じて、無機物の分散剤組成物の特性を調節するために、重合反応後のポリアルキレンオキシド基を含有する高分子又はその中和物を含むそのまゝの混合物に、公知の無機物用の分散剤組成物の混和剤、例えば、従来の無機物用の分散剤組成物、増粘剤等を適宜添加してもよい。特に、本発明の無機物用の分散剤組成物を、水硬性組成物を形成する無機物用の分散剤組成物として用いる場合、消泡剤、空気速行剤、湿潤分散剤、防水剤、強度増進剤、硬化遅延剤、及び硬化促進剤等を適宜添加してもよい。

【0067】さらにまた、重合反応後のポリアルキレンオキシド基を含有する高分子又はその中和物を重合反応溶媒及び重合開始剤等から分離した後、適当な溶媒に溶解又は分散した後、適宜適当な公知の無機物用の分散剤組成物の種々の添加剤を加えて無機物用の分散剤組成物としてもよい。本発明においては、ポリアルキレンオキシド基を含有する高分子又はその中和物の無機物に対する添加率は、溶媒を含まない固形分で、0.01〜50重量%が好ましく、0.01〜5重量%がより好ましく、0.05〜1重量%が特に好ましい。

【0068】本発明の、水性溶媒の存在下にて使用する、無機物用の分散剤組成物は、特に、二酸化チタン、炭酸カルシウム、及びクレー等の無機顔料、並びに焼成硫酸カルシウム及びセメント等の水硬性材料に好適に用いることができる。尚、本発明の無機物用の分散剤組成物は、溶媒の存在下で製造されるため、それらが製造された時点では、溶媒と混合された形態となっており、この場合、分散剤組成物は好ましくは溶媒に實質的に溶解した形態である。しかしながら、本発明の分散剤組成物は、その溶媒を適当な方法（例えば、蒸発等）を用いて除去することによって得られる固体（例えば、粉末）又は液体の形態であってもよい。更に、そのような固体又は液体を、分散剤組成物を使用する水性溶媒又は他の水性溶媒と混合、好ましくは溶解した形態としたものも本

発明の分散剤組成物に含まれる。

【0069】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の一例にすぎず、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0070】(1) 本発明の無機物用の分散剤組成物を製造するために使用した(A)単量体〜(C)単量体を以下に示す。(A1)〜(A4)は、(A)アニオン基及び炭素原子間二重結合を有する単量体である：(A1)は、アクリル酸である；(A2)は、無水マレイン酸である；(A3)は、p-スチレンスルホン酸ナトリウム；(A4)は、モノ(2-(メタクリロイルオキシ)エチル)フォスフェート(mono[2-(methacryloyloxy)ethyl]phosphate)  $[CH_2=CH(CH_3)COOC_2H_4CH_2CH_2OPO_3H_2]$ 。

【0071】(B1)〜(B4)は、(B)カチオン基及び炭素原子間二重結合を有する単量体である：(B1)は、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)  $[CH_2=CH(CH_3)COOC_2H_4CH_2N(CH_3)_2]$ ；(B2)は、N,N,N'-トリメチル-N-(2-メタクリロキシエチル)アンモニウムクロライド(N,N,N'-trimethyl-N-(2-methacryloxyethyl)ammonium chloride)  $[CH_2=CH(CH_3)COOC_2H_4CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-]$ ；(B3)は、N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)メタクリルアミド(N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide)  $[CH_2=CH(CH_3)CONHC_2H_4CH_2CH_2N(CH_3)_2]$ ；(B4)は、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド  $[CH_2=CH(CH_3)_2N^+(CH_3)_2Cl^-]$ 。

【0072】(C1)〜(C3)は、(C)ポリアルキレンオキシド基及び炭素原子間二重結合を有する単量体である：(C1)は、モノメトキシポリエチレンオキシドモノメタクリレート  $[CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nCH_3 (n=30)]$  である；(C2)は、モノメトキシポリエチレンオキシドモノメタクリレート  $[CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nCH_3 (n=23)]$  である；(C3)は、ポリエチレンオキシドモノアリルエーテル  $[CH_2=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_nH (n=16)]$  である。

【0073】(1) 無機物用の分散剤組成物の製造  
実施例1の分散剤組成物の製造  
逆流冷却器、オイルバス、撹拌機、2つの滴下漏斗及び温度計を備えた1lのセパラブルフラスコに、12gの無水マレイン酸(A2)、13.6gの50重量%の水酸化ナトリウム水溶液、及び320gの蒸留水をし込み、ふたをして撹拌しながら加熱し、混合物を80℃に保った。一方、75gの蒸留水に、20gのアクリル酸(A1)、8gの2-(ジメチルアミノ)エチルメタク

リレート (B1)、160gのモノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3 (n=30)]$  (C1)、及び1.6gの2-メルカプトエタノールを溶解した水溶液、並びに200gの蒸留水に2.4gの過硫酸ナトリウムを溶解した水溶液を準備し、両者を同時に、上述の無水マレイン酸 (A2) を含む80℃に保った混合物に攪拌しながら滴下した。(A1)、(B1)、及び(C1)を含む水溶液は、3時間かけて滴下し、過硫酸ナトリウムの水溶液は3時間半かけて滴下した。過硫酸ナトリウムの水溶液の滴下後、更に80℃で1時間攪拌を続けて重合反応を完結させた。各単量体の割合を重量部で表1に記載した。

【0074】反応混合物を常温まで冷却後、pHメーターを用いてpHを観察しつつ、30mlの50重量%の水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pHを6~8に調節して、目的とするポリアルキレンオキサイド基を有する高分子（以下「重合体」ともいう）の中和物を含んで成る実施例1の無機物用の分散剤組成物を得た。この重合体の中和物の重量平均分子量を水系GPC（カラムは東ソー（株）製のGMPW<sub>HL</sub>（商品名））を用いて調べたところ、重量平均分子量（ポリエチレンオキサイド換算）は、41,600であった。また、この実施例1の無機物用の分散剤組成物中の固形分濃度は、25.9重量%であった。

#### 【0075】実施例2の分散剤組成物の製造

還流冷却器、オイルバス、攪拌機、2つの滴下漏斗及び温度計を備えた1lのセパラブルフラスコに、4gの無水マレイン酸 (A2)、4.5gの50重量%の水酸化ナトリウム水溶液、及び320gの蒸留水をし込み、ふたをして攪拌しながら加熱し、混合物を80℃に保った。一方、70gの蒸留水に、16gのアクリル酸 (A1)、8gのN,N,N'-トリメチル-N-(2-メタクリロキシエチル)アンモニウムクロライド  $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-]$  (B2)、172gのモノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3 (n=23)]$  (C2)、及び3gの2-メルカプトエタノールを溶解した水溶液、並びに200gの蒸留水に3.0gの過硫酸ナトリウムを溶解した水溶液を準備し、両者を同時に、上述の無水マレイン酸 (A2) を含む80℃に保った混合物に攪拌しながら滴下した。(A1)、(B2)、及び(C2)を含む水溶液は、3時間かけて滴下し、過硫酸ナトリウムの水溶液は3時間半かけて滴下した。以下、実施例1に記載した方法と同様の方法を用いて、実施例2の分散剤組成物を得た。実施例2の分散剤組成物の製造に使用した各単量体の割合、分散剤組成物を含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表1に示した。

#### 【0076】実施例3の分散剤組成物の製造

還流冷却器、オイルバス、攪拌機、2つの滴下漏斗及び温度計を備えた1lのセパラブルフラスコに、320gの蒸留水を加え、ふたをして攪拌しながら加熱して80℃に保った。一方、70gの蒸留水に、16gのアクリル酸 (A1)、4.4gのp-スチレンスルホン酸ナトリウム (A3)、8gのN,N,N'-トリメチル-N-(2-メタクリロキシエチル)アンモニウムクロライド (B2)、172gのモノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート (C2)、及び3.0gの2-メルカプトエタノールを溶解した水溶液、並びに200gの蒸留水に3.0gの過硫酸ナトリウムを溶解した水溶液を準備し、両者を同時に、上述のフラスコ内の80℃に保った蒸留水に攪拌しながら滴下した。(A1)、(A3)、(B2)、及び(C2)を含む水溶液は、3時間かけて滴下し、過硫酸ナトリウムの水溶液は3時間半かけて滴下した。以下、実施例1に記載した方法と同様の方法を用いて、実施例3の分散剤組成物を得た。実施例3の分散剤組成物の製造に使用した各単量体の割合、分散剤組成物を含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤中の固形分濃度は、表1に示した。

#### 【0077】実施例4の分散剤組成物の製造

実施例3の分散剤組成物の製造において、4.4gのp-スチレンスルホン酸ナトリウム (A3) の代わりに、4.0gのモノ(2-(メタクリロイルオキシ)エチル)フォスフェート  $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})_2\text{H}_2]$  (A4) を用いた以外は、実施例3の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて実施例4の分散剤組成物を得た。実施例4の分散剤組成物の製造に使用した各単量体の割合、分散剤組成物を含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表1に示した。

#### 【0078】実施例5の分散剤組成物の製造

実施例3の分散剤組成物の製造において、16gのアクリル酸 (A1) の代わりに20gの (A1) を用い、p-スチレンスルホン酸ナトリウム (A3) を全く用いなかった以外は、実施例3の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて実施例5の分散剤組成物を得た。実施例5の分散剤組成物の製造に使用した各単量体の割合、分散剤組成物を含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表1に示した。

#### 【0079】実施例6の分散剤組成物の製造

実施例3の分散剤組成物の製造において、16gのアクリル酸 (A1) 及び4.4gのp-スチレンスルホン酸ナトリウム (A3) の代わりに20gの (A1) を用い、172gのモノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート (C2) の代わりに160gの (C2) 及び12gのポリエチレンオキサイドモノアリルエーテル  $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} (n$

＝16)】(C3)を用いた以外は、実施例3の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて実施例6の分散剤組成物を得た。実施例6の分散剤組成物の製造に使用した各単量体の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表1に示した。

#### 【0080】実施例7の分散剤組成物の製造

実施例3の分散剤組成物の製造において、16gのアクリル酸(A1)及び4.4gのp-スチレンスルホン酸ナトリウムの代わりに20gの(A1)を用い、8gのN,N,N-トリメチル-N-(2-メタクリロキシエチル)アンモニウムクロライド(B2)の代わりに8gのN-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)メタクリルアミド[CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>3</sub>)CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](B3)を用いた以外は、実施例3の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて実施例7の分散剤組成物を得た。実施例7の分散剤組成物の製造に使用した各単量体の割合、分散剤組成物\*

\*が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表1に示した。

#### 【0081】実施例8の分散剤組成物の製造

実施例1の分散剤組成物の製造において、8gの2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート(B1)の代わりに12.3gのジメチルジアリルアンモニウムクロライド[(CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup>](B4)を用い、160gのモノメトキシポリエチレンオキシドモノメタクリレート(C1)の代わりに160gのモノメトキシポリエチレンオキシドモノメタクリレート(C2)を用いた以外は、実施例1の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて実施例8の分散剤組成物を得た。実施例8の分散剤組成物の製造に使用した各単量体の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表1に示した。

#### 【0082】

【表1】

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
単量体 <sup>a)</sup>								
(A)(A1)	10	8	8	8	10	10	10	10
(A2)	5	2						5
(A3)			2					
(A4)				2				
(B)(B1)	4							
(B2)		4	4	4	4	4		
(B3)							4	
(B4)								4
(C)(C1)	80							
(C2)		86	86	86	86	86	86	86
(C3)						6		
分子量 <sup>b)</sup>	41000	22000	28000	42000	29000	26000	41000	23000
濃度 <sup>c)</sup>	25.9	27.7	26.2	29.0	25.9	27.0	25.9	26.3

a) 単位は重量部である。b) 重合体の中和物の重量平均分子量である。

c) 濃度は、分散剤組成物中の固形分の重量%である。

#### 【0083】比較例1の分散剤組成物の製造

実施例3の分散剤組成物の製造において、16gのアクリル酸(A1)及び4.4gのp-スチレンスルホン酸ナトリウム(A3)の代わりに28gの(A1)を用い、8gのN,N,N-トリメチル-N-(2-メタクリロキシエチル)アンモニウムクロライド(B2)及び17.2gのモノメトキシポリエチレンオキシドモノ

メタクリレート(C2)の代わりに17.2gのモノメトキシポリエチレンオキシドモノメタクリレート(C1)を用いた以外は、実施例3の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて比較例1の分散剤組成物を得た。比較例1の分散剤組成物の製造に使用した各単量体の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表2に示した。

#### 【0084】比較例2の分散剤組成物の製造

実施例3の分散剤組成物の製造において、16gのアク

リル酸 (A1) 及び4、4gのp-スチレンスルホン酸ナトリウム (A3) を全く用いないで、8gのN、N、N'-トリメチル-N-(2-メタクリロキシエチル)アンモニウムクロライド (B2) の代わりに28gの2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (B1) を用いた以外は、実施例3の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて比較例2の分散剤組成物を得た。比較例2の分散剤組成物の製造に使用した各単量体の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表2に示した。

#### 【0085】比較例2の分散剤組成物の製造

実施例3の分散剤組成物の製造において、16gのアクリル酸 (A1) 及び4、4gのp-スチレンスルホン酸ナトリウム (A3) を全く用いないで、8gのN、N、N'-トリメチル-N-(2-メタクリロキシエチル)アンモニウムクロライド (B2) の代わりに28gの (B2) を用い、17.2gのモノメトキシポリエチレンオキシドモノメタクリレート (C2) の代わりに160gの (C2) を用いた以外は、実施例3の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて比較例3の分散剤組成物を得た。比較例3の分散剤組成物の製造に使用した各単量体の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の中和物の固形分濃度は、表2に示した。

#### 【0086】

#### 【表2】

	比較例			
	1	2	3	4
単量体 <sup>a</sup>				
(A) (A1)	14			
(A2)				
(A3)				
(B) (B1)		14		
(B2)			28	
(B3)				
(B4)				
(C) (C1)	86			
(C2)		66	90	
(C3)				
分子量 <sup>b</sup>	11000	27000	31000	2900
濃度 <sup>c</sup>	25.3	25.4	28.6	

a) 単位は重量部である。b) 重合体の中和物の重量平均分子量である。

c) 濃度は、分散剤組成物中の固形分の重量%である。

#### 【0087】比較例4の分散剤組成物

比較例4の分散剤組成物として、重量平均分子量が2600のポリアクリル酸ナトリウム塩 (アルコ (ALCO) 社製のALCOSPERS E149 (商品名)) をそのまま使用した。比較例4の分散剤組成物の固形分濃度は、表2に示した。

#### 【0088】(3) 分散剤組成物の、無機物の分散性の評価

分散剤組成物として実施例4及び比較例4の分散剤組成物を用いた。無機物として以下のものを使用した：

1. 二酸化チタン (ルチル型) (関東化学製)；
2. 重質炭酸カルシウム (竹原化学工業製)；
3. カオリンクレー (土屋カオリン製)；
4. 焼成硫酸カルシウム (和光純薬製)；
5. セメント (普通ポルトランドセメント) (三菱マテリアル製)。

【0089】上述の5種類の粉体を、各々0、4gづつ取り、各々に実施例4又は比較例4の分散剤組成物を固形分の量が0、2gとなるように添加した。更にいずれにも、全量が20mlとなるように蒸留水を加えて、分散性評価用混合物を作製した。よく攪拌した後、20mlのメスシリンダーに、この評価用混合物を移した。この評価用混合物を静置すると、懸濁した無機物が沈降した場合、評価用混合物は、無機物が懸濁した下層と、無機物が沈降して懸濁を認めなくなった上層の上層に分離する。この下層と上層の間の境界線は、無機物の沈降が進行するにつれて、評価用混合物の上から下へ、移動するので、この境界線の位置をメスシリンダーの目盛りを、目視で観察することによって、混合物中の無機物の沈降を測定した。沈降の早いものほど、分散性は悪いから、読み取られたメスシリンダーの目盛りの数字が大きいくほど (20に近いほど)、無機物の分散性は良好といえる。結果は、表3に示した。

#### 【0090】

#### 【表3】



	経過時間 <sup>b)</sup>					
	0	0.25	1	8	24	48
二酸化チタン <sup>a)</sup>						
無添加	20.0	9.5	0.5			
実施例4	20.0	20.0	20.0	20.0	19.5	19.5
比較例4	20.0	19.5	19.5	19.5	18.0	11.5
炭酸カルシウム <sup>a)</sup>						
無添加	20.0	19.5	18.5	3.5		
実施例4	20.0	20.0	18.0	12.0		
比較例4	20.0	20.0	18.5	5.0		
カオリン <sup>a)</sup>						
無添加	20.0	10.5	4.0	0.5		
実施例4	20.0	18.0	8.5	5.0		
比較例4	20.0	18.5	7.5	5.0		
炭酸水素カルシウム <sup>a)</sup>						
無添加	20.0	0.5	0.5	0.5		
実施例4	20.0	14.0	8.5	0.5		
比較例4	20.0	0.5	0.5	0.5		
セメント <sup>a)</sup>						
無添加	20.0	0.5	0.5	0.5		
実施例4	20.0	11.0	7.5	2.5		
比較例4	20.0	10.5	4.5	0.5		

a) 無添加は添加剤組成物を全く添加していない場合、実施例4は実施例4の分散剤組成物を添加した場合、比較例4は比較例4の分散剤組成物を添加した場合である。無添加、実施例4、及び比較例4の各々の単位はm lである。

b) 経過時間の単位は、時間 (hr) である。

【0091】実施例4の分散剤組成物を添加することで、無機物は速やかに水中に分散したので、実施例4の分散剤組成物の分散性は優れている。更に、比較例4の分散剤組成物を添加した場合は、いずれの無機物においても、実施例4の分散剤組成物を添加した場合と比較して、無機物が早く沈降している。従って、実施例4の分散剤組成物の分散安定性が優れていることが理解される。

【0092】(4) 分散剤組成物のセメント分散剤としての評価

実施例1の分散剤組成物のセメント分散剤としての評価

(イ) セメントモルタルの作製

本発明の分散剤組成物を、セメント分散剤として評価するために、セメントモルタルをJIS R 5201記載の方法と同様にして作製した。即ち、4、8g及び

30 5、8gの実施例1の分散剤組成物を各々300gの水に混合した後、あらかじめ600gの市販の普通ポルトランドセメントと1800gの山砂(比重2、52、細粒率2、60)を混練した混合物に添加して、モルタルミキサーを使用して1分間低速攪拌後、2分間高速攪拌してセメントモルタルを調製した。このときの分散剤組成物の固形分の添加率(分散剤組成物の固形分/セメント×100)は、各々0、20重量%及び0、25重量%であった。

【0093】(ロ) セメントの分散性の評価

40 作製したセメントモルタルについて、JIS R 5201に記載の方法と同様にしてフロー試験を行うことで、実施例1の分散剤組成物についてセメントの分散性を評価した。即ち、混練されたセメントモルタルを水平なフローテーブル上で、フローコーン(上端内径70mm、下端内径100mm、高さ60mm)につめた後、フローコーンを引き上げて、セメントモルタルの広がり測定した。但し、フローコーンを引き抜いた後のフローテーブルの落下は行わず、そのままの状態でもルタルの広がりを測定した。このセメントモルタルの広がりをフロー値といい、フロー値が大きいほど分散性は良好であ

る。評価結果は、表4に記載した。

#### 【0094】(ハ)セメントの硬化時間の評価

更に、実施例1の分散剤組成物をセメントに添加することによるセメントの硬化時間を評価した。即ち、分散性の評価と同様の方法を用いて調製したセメントモルタルを断熱容器に入れて、セメントモルタルの発熱の経時変化を測定し、発熱ピークのピークトップを生ずるまでに要する時間（以下「セメントの硬化時間」という。単位は時間（hr）である。）を得た。実施例1の分散剤組成物の添加率が0.20重量%の場合は、7.7時間であつた。セメントの硬化時間は短い方が、分散剤組成物の添加がセメントモルタルの硬化に与える影響が少ない\*

	実施例							
	1		2		3		4	
添加率 <sup>a)</sup>	0.20	0.25	0.20	0.25	0.20	0.25	0.20	0.25
分散性 <sup>b)</sup>	169	215	173	225	178	254	187	284
硬化時間 <sup>c)</sup>	7.7	8.1	8.0	8.7	7.6	8.2	8.6	9.0

a) 分散剤組成物の固形分の添加率であって、（分散剤 20 ※は、時間（hr）である。

組成物の固形分/セメント×100）で示される重量%である。

b) フロー値であって、単位はmmである。c) 単位 ※

	実施例							
	5		6		7		8	
添加率 <sup>a)</sup>	0.20	0.25	0.20	0.25	0.20	0.25	0.20	0.25
分散性 <sup>b)</sup>	177	260	188	214	179	223	189	250
硬化時間 <sup>c)</sup>	7.9	8.3	8.3	9.0	7.6	8.2	8.1	8.9

a) 分散剤組成物の固形分の添加率であって、（分散剤組成物の固形分/セメント×100）で示される重量%である。

b) フロー値であって、単位はmmである。c) 単位 ★

	比較例					
	1		2		3	
添加率 <sup>a)</sup>	0.20	0.25	0.20	0.25	0.20	0.25
分散性 <sup>b)</sup>	113	139	115	140	109	106
硬化時間 <sup>c)</sup>	9.5	10.0	9.1	10.4	10.9	12.4

a) 分散剤組成物の固形分の添加率であって、（分散剤組成物の固形分/セメント×100）で示される重量%である。

b) フロー値であって、単位はmmである。c) 単位は、時間（hr）である。

【0099】実施例1～8は、いずれもポリアルキレンオキシサイド基、アニオン基、及びカチオン基を同時に有する高分子を含んで成る分散剤組成物である。一方、比較例1～3は、いずれもポリアルキレンオキシサイド基を

\*ことを意味するので、好ましい。評価結果は、表4に記載した。

【0095】実施例2～8及び比較例1～3の分散剤組成物のセメント分散剤としての評価実施例2～8及び比較例1～3の分散剤組成物を、各々の重合体の中和物の添加率が0.20重量%及び0.25重量%となるように用いた以外は、実施例1に記載の方法と同様の方法を用いて、実施例2～8及び比較例1～3の分散剤組成物の分散性及びセメントの硬化時間を評価した。評価結果は、表4～6に記載した。

【0096】

【表4】

【0097】

【表5】

★は、時間（hr）である。

【0098】

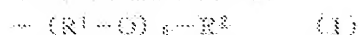
【表6】

有するが、アニオン基及びカチオン基はいずれか1種のみを有する高分子を含んで成る分散剤組成物である。これらの結果から、比較例の分散剤組成物は、いずれも分散性及びセメントの硬化時間のいずれかについて劣っていることが理解される。

【0100】

【発明の効果】本発明の、水性塗料の存在下にて使用する、無機物用の分散剤組成物は、ポリアルキレンオキシサイド基を含有する高分子を含んで成り、ポリアルキレン

オキサイド基が、式(1)：

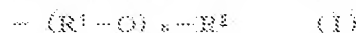


〔但し式(1)において、 $R^1$ は、エチレン基又はプロピレン基、 $R^2$ は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基、 $n$ は、1～300の整数。〕で示され、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子が、アニオン基及びカチオン基を含有するので、無機物の水への分散性及び分散安定性の少なくとも1つを向上することができる。

【0101】更に、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子のアニオン基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、及びリン酸塩基の少なくとも1種であるから、無機物の水への分散性がより改善される。また、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子のカチオン基が、アミノ基及びアンモニウム塩基の少なくとも1種であるから、無機物の水への分散性がより改善される。更にまた、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子のアニオン基の数とカチオン基の数の比（アニオン基の数／カチオン

基の数）が、30／70～99、5／0、5であるから、無機物の水への分散安定性がより改善される。

【0102】ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子が、(A)アニオン基及び炭素原子間二重結合を有する単量体、(B)カチオン基及び炭素原子間二重結合を有する単量体、並びに(C)ポリアルキレンオキサイド基及び炭素原子間二重結合を有する単量体であって、ポリアルキレンオキサイド基が式(1)：



〔但し式(1)において、 $R^1$ は、エチレン基又はプロピレン基、 $R^2$ は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基、 $n$ は、1～300の整数。〕で示される単量体を含んで成る単量体混合物を重合して得られるから、無機物の水への分散安定性がより改善される。

【0103】本発明の分散剤組成物を用いることで、特に、無機顔料及び水硬性材料の水に対する分散性及び分散安定性が改善される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F 1

フ-コード\* (参考)

B 0 1 F 17/52

B 0 1 F 17/52

C 0 8 G 65/04

C 0 8 G 65/04

C 0 8 L 71/02

C 0 8 L 71/02

// C 0 4 B 103:40

C 0 4 B 103:40

F ターム (参考) 4D977 A804 AC95 SA03 SA07 BA13

BA14 BA15 DC92Y DC98Z

DC12Y DC19Y DC26Y DC42Y

DC59Y DC67Y DD12Y DD18Y

DD32Y DD33Y DE02Y DE07Y

DE08Y DE10Y DE17Y DE22Y

DE29Y DE32Y

4J002 BE041 BG071 BH021 CH021

DE137 DE237 DG057 DJ037

EH036 EN026 EN136 EV256

EW046 FD017 FD311 FD315

GH01 GT00 HA07

4J005 AA11 BD02 BD04 BD05 BD06

BD07